



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 10 867 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 L 77/00
C 08 L 51/04
C 08 L 51/06
C 08 L 23/02

②1 Aktenzeichen: 196 10 867.5
②2 Anmeldetag: 20. 3. 96
④3 Offenlegungstag: 25. 9. 97

DE 196 10 867 A 1

⑦1 Anmelder:

Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH, 06258
Schkopau, DE

⑦2 Erfinder:

Gerecke, Jochen, Dr., 06122 Halle, DE; Gruber,
Klaus, 06128 Halle, DE; Wulff, Dirk, Dr., 06126 Halle,
DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	44 33 664 A1
DE	41 23 963 A1
DE	38 32 397 A1
EP	06 40 650 A1
EP	05 04 742 A1
EP	04 00 964 A2

⑤4 Thermoplastische Polyamid-Formmassen

- ⑤7 Thermoplastische Polyamid-Formmassen aus
- A) 59,5 bis 94,5 Masse-% eines thermoplastischen Polyamids,
 - B) 5 bis 40 Masse-% einer durch Pfropfung von einem (Meth-)Acrylat und/oder (Meth-)Acrylnitril sowie mindestens einem vinylaromatischen Monomer auf ein Kautschuksubstrat erhaltenen Pfropfkautschukzusammensetzung und
 - C) 0,5 bis 30 Masse-% eines funktionalisierten Olefinpolymerisates, welches durch radikalische Festphasenpfropfcopolymerisation von Säuremonomeren, gegebenenfalls im Gemisch mit carboxylgruppen- bzw. säureanhydridgruppenfreien Monomeren, auf ein aus vollständig oder überwiegend Olefineinheiten bestehendes Homopolymer- und/oder (Block-)Copolymer-Rückgrat im Temperaturbereich von 40 bis 100°C erhalten worden ist.

Die gut verarbeitbaren Formmassen zeichnen sich durch eine verbesserte Zähigkeit und Oberflächenbeschaffenheit der aus den Formmassen hergestellten Formteile und -körper aus.

DE 196 10 867 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Polyamid-Formmassen die durch Zusatz von Styrol-pfropfpolymerprodukten ein verbessertes Zähigkeitsverhalten aufweisen.

Unmodifizierte thermoplastische Polyamide besitzen im trockenen Zustand zwar gute Festigkeits- und Steifigkeitseigenschaften sowie einen hohen Widerstand gegen Rißbildung, d. h. hohe Bruchenergiewerte, sind aber äußerst anfällig gegenüber Rißfortpflanzung. Dieses Eigenschaftsbild äußert sich in der hohen Kerbempfindlichkeit sowie im Spröbruchverhalten von trockenem Polyamid, woraus sich deutliche Einschränkungen in dessen Verarbeitungsverhalten und in der technischen Anwendbarkeit der gespritzten oder anders verarbeiteten Formkörper ergeben.

Generell kann das vor allem durch die Kerbschlagzähigkeiten ausgewiesene Zähigkeitsverhalten mittels Einarbeiten einer zweiten, zumeist elastomeren Komponente mit erheblich niedrigerer Glasübergangstemperatur verbessert werden.

Eine Vielzahl solcher im Vergleich zu Polyamiden niedrermoduliger Additive, insbesondere über funktionelle, mit den Endaminogruppen des Polyamids reaktionsfähige Gruppen verfügende Polymerverbindungen, sind bekannt (US 4 174 358).

Außer ihrer hohen Anfälligkeit gegenüber einer unkontrollierten Vernetzung ist für diese Zähigkeitsmodifikatoren besonders die durch sie verursachte Absenkung des Elastizitätsmoduls der Polyamid-Formmasse für zahlreiche Einsatzfälle nachteilig.

Als Zähigkeitsadditiv für Polyamide sind deshalb Copolymere auf Basis von Zusammensetzungen aus Acrylnitril und/oder Methylethacrylat/Butadien/Styrol (Copolymere vom ABS- bzw. MBS-Typ), kommerziell hergestellt im allgemeinen durch Polymerisation entsprechender Monomermischungen aus Styrol und Acrylnitril und/oder Methylethacrylat in Gegenwart von Butadienkautschuken (BR, SBR, NBR), bei denen die polymerisierte und zum Teil cogeopfropfte Styrol/Acrylnitril(SAN)- bzw. Styrol/Methylethacrylat(SMA)-Phase die Matrix bildet, geeignet (US 3 134 746). Diese Styrolpfropfpolymerisate weisen selbst eine hohe Schlagbeständigkeit und Steifigkeit (hoher Elastizitätsmodul) sowie eine geringe Verarbeitungsschwindigkeit (hohe Dimensionsstabilität) auf.

Außer Butadienkautschuken können auch andere ungesättigte Elastomere mit Glasübergangstemperaturen unterhalb 0°C, wie die aus Ethylen, Propylen und mindestens einem nichtkonjugierten Dien zusammengesetzten Copolymeren (EPDM) (EP 0 427 268), sowie gesättigte Elastomere, insbesondere Acrylatkautschuke (ACM) und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuk (EVM) (H. Albert, u. a., J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 26 (1981), 165), als Pfropfsubstrate für Vinylaromat/(Meth)Acrylnitril und/oder (Meth)Acrylat-Monomermischungen verwendet werden.

So werden durch Copolymerisation von azeotropen Styrol/Acrylnitril-Zusammensetzungen in Gegenwart von ACM bzw. EPDM die gegenüber ABS witterungsbeständigeren ASA- bzw. AES-Pfropfprodukte erhalten, die u. a. auch zur Modifizierung von Polyamid-Formmassen einsetzbar sind (EP 0 427 268).

Ein Problem bei der zumeist mittels Schmelzmischung im Knetzer bzw. Extruder hergestellten Blends ist die Unverträglichkeit zwischen Polyamid und dem Styrolpfropfpolymerisat, die sich darin äußert, daß oberhalb einer "kritischen" Konzentration von beispielsweise etwa 5 Masse-% ABS die Separation in zwei unverträgliche Phasen auftritt (Lebedev, Y. V., u. a.; J. Appl. Polym. Sci., 25 (1980), 2493—2500).

Durch Zusatz eines geeigneten Kompatibilisators, der die Zwischenphasenspannung zwischen beiden unverträglichen Blendkomponenten verringert bzw. die Adhäsion zwischen beiden verbessert, kann dieses Problem gelöst werden.

Als Kompatibilisatoren werden im allgemeinen statistische Copolymere eingesetzt, die einmal mit der SAN- bzw. SMA-Matrix des entsprechenden Styrolpfropfpolymerstyps mischbar sind und zum anderen über funktionelle Gruppen verfügen, die chemisch mit den Aminoendgruppen der Polyamide reagieren können.

Die bekanntesten Copolymer-Kompatibilisatoren enthalten Acrylsäure (AS)- und/oder Maleinsäureanhydrid (MSA)-Funktionalitäten (DE 31 20 803, EP 0 080 720, US 4 320 213).

Als besonders geeignete Kompatibilisatoren haben sich vor allem die direkt mittels simultaner Polymerisation von Styrol, Acrylnitril und/oder Methylethacrylat und MSA erhaltenen Copolymeren wegen ihrer weitestgehenden Übereinstimmung mit der S(M)AN-Matrix des (M)ABS erwiesen (EP 0 648 811, EP 0 202 214, US 4 777 211). Auch SAN mit einer Oxazolin-Funktionalität ist ein reaktiver Kompatibilisator für Polyamid 6/ABS-Blends (Triacca, V. J., u. a., Polymer 32 (1991) 6, 1401—1413).

Als Alternative zur Verwendung dieser statistischen, insbesondere mittels MSA oder auch anderer funktioneller Gruppen modifizierten SAN- bzw. SMA-Copolymeren kann die Schlagzähkomponente vom ABS- bzw. MBS-Typ, einschließlich ABS/SAN-Mischungen, in einer separaten Pfropfstufe, vorzugsweise in einem Schmelzextruder oder -knetzer, selbst funktionalisiert werden (Carrot, C., u. a. Plast. Rub. Proc. Appl., 14 (1990) 4, 245—249; DE 37 11 709).

Dem Polyamid wird das Styrol/Acrylmonomer/Elastomer-Pfropfprodukt vom ABS- bzw. MBS-Typ entweder ausschließlich in maleinisiertem Zustand oder in Form von Mischungen aus maleinisiertem und nicht funktionalisiertem Anteil hinzugesetzt (Carrot, C., u. a., Plast. Rub. Proc. Appl. 16 (1991) 1, 61—66; Carrot, C., u. a., Networks Blends 2 (1992) 1, 1—11).

Insgesamt ist jedoch festzustellen, daß eine für viele Einsatzfälle erforderliche Anhebung des Zähigkeitsniveaus von Polyamid durch Zusatz von schmelzpfropffunktionalisierten Styrol/Acrylmonomer/Elastomer-Pfropfprodukten, insbesondere von in der Schmelze maleinisiertem ABS, oder durch Hinzufügen von mit der SAN- bzw. SMA-Phase der Pfropfkautschukzusammensetzung verträglichen und damit die Kompatibilisierung zwischen Polyamid und dem Styrolpfropfpolymerprodukt bewirkenden funktionalisierten statistischen SAN- bzw. SMA-Copolymeren nicht erreicht wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, thermoplastische Formmassen, bestehend aus

- A) 59,5 bis 94,5 Masse-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids,
- B) 5 bis 40 Masse-% einer Pfropfkautschukzusammensetzung, umfassend ein aus 5 bis 85 Masseteilen mindestens einer aus C₁- bis C₄-Alkylmethacrylaten, C₁- bis C₄-Alkylacrylaten, Methacrylnitril und Acrylnitril gewählten Verbindung sowie 95 bis 15 Masseteilen Styrol und/oder mindestens eines substituierten Styrols auf insgesamt 100 Masseteile Monomermischung, welche in Gegenwart eines Substratkautschuks mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb 0°C polymerisiert worden ist, mit einem auf die Pfropfkautschukzusammensetzung bezogenen Masseanteil des Kautschuks von 5 bis 80% und einem Masseanteil an insgesamt polymerisierter Monomermischung von 95 bis 20% und
- C) 0,5 bis 30 Masse-% eines funktionalisierten Olefinpolymerisates, mit verbesserter Kerbschlagzähigkeit und Verarbeitbarkeit sowie Oberflächenbeschaffenheit der aus den Formmassen hergestellten Formteile und -körper zur Verfügung zu stellen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Komponente C) ein bei Temperaturen von 40 bis 100°C mittels radikalischer Festphasenpfropfcopolymerisation von Mischungen aus 30 bis 100 Masse-% mindestens einer α , β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid (Carboxylmonomer) und 0 bis 70 Masse-% mindestens eines carboxyl- und/oder säureanhydridgruppenfreien Comonomers aus der Reihe der Vinylaromaten und/oder C₁- bis C₈-Alkyl(meth-)acrylate und/oder C₁- bis C₄-Vinylester (Zusatzcomonomer) auf ein aus vollständig oder überwiegend Olefineinheiten bestehendes Homopolymer- und/oder (Block-)Copolymer-Rückgrat mit einem Masseanteil an aufgepfropftem(n) Carboxylmonomer(en) von 0,1 bis 15% erhaltenes Pfropfpolymerprodukt eingesetzt wird.

Als bevorzugt geeignete Kompatibilisatoren haben sich funktionalisierte Olefinpolymerisate mit einem Masseanteil an aufgepfropftem Carboxylmonomer von 0,5 bis 10%, die durch radikalische Festphasenpfropfung von Mischungen aus 40 bis 100 Masse-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und 0 bis 60 Masse-% Styrol und/oder α -Methylstyrol auf ein aus vollständig oder überwiegend Olefineinheiten bzw. -segmenten bestehendes Homo- und/oder statistisches Co- und/oder Blockcopolymer-Rückgrat, insbesondere vorzugsweise ein aus 55 bis 97 Masse-% Ethyleneinheiten und 3 bis 45 Masse-% Vinylacetat- und/oder Vinylalkoholeinheiten oder C₁- bis C₁₂-Alkyl(meth-)acrylateinheiten bestehendes statistisches Copolymerisat und/oder ein Styrol/Ethylen-Butylen/Styrol-Blockcopolymer (SEBS) und/oder ein Styrol/Ethylen-Propylen/Styrol-Blockcopolymer (SEPS) mit einem mindestens zu 70% in Blockform vorliegenden Gesamtpolystyrolanteil zwischen 5 und 50 Masse-%, erhalten werden, herausgestellt.

Als eine für die genannten Blockcopolymeren SEBS und SEPS günstige Verwendungsform für ihren Einsatz als Rückgratelastomere hat sich ihre Abmischung mit Olefinhomo- und statistischen Olefincopolymeren, insbesondere Polyethylenen (LDPE, LLDPE, HPPE), isotaktischen Polypropylenen (PP), Ethylen-Propylen-Copolymeren (EPM, EPDM) und Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (EVAC), und/oder mit teilchenförmigen Füllstoffen, wie z. B. Kreide und Talkum, und/oder mit Weichmacherölen, insbesondere solchen aus der Reihe der paraffinischen und/oder cycloaliphatischen Prozeßöle, erwiesen.

Als Komponente A) für die erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich besonders die linearen und partiell aromatischen teilkristallinen sowie amorphen thermoplastisch verarbeitbaren Polyamide mit einer relativen Viskosität von 2 bis 5, vorzugsweise von 2,2 bis 4,5 (gemessen an einer einprozentigen Lösung in Kresol oder in 96-prozentiger H₂SO₄ bei 25°C), entsprechend gewichtsmittleren Molmassen M_w zwischen 5.000 und 80.000, vorzugsweise 15.000 und 60.000.

Neben den wichtigsten verwendbaren teilkristallinen linearen Polyamiden, insbesondere Polycaprolactam (PA6) und Polyhexamethylenadipinamid (PA66), des weiteren Polyundecanolactam (PA11), Polylaurinlactam (PA12), Polyhexamethylenazelaïnamid (PA69), Polyhexamethylensebacinamid (PA610) und nicht zuletzt Polytetramethylenadipinamid (PA46), können auch Mischungen dieser PA oder Copolyamide, bevorzugt solche, die sowohl Einheiten von ϵ -Caprolactam als auch Einheiten von Adipinsäure und Hexamethylen-diamin (PA66/6), gegebenenfalls als Dicarbonsäure zumindest teilweise eine aromatische Säure wie Terephthal- und/oder Isophthalsäure enthalten (PA6/6T, PA66/6T, PA66/6I, PA66/6/6T u. a.), eingesetzt werden.

Auch die durch Umsetzung von Isophthalsäure bzw. Isophthalsäure-Terephthalsäure-Mischungen mit Hexamethylen-diamin erhaltenen amorphen PA, wie Poly(hexamethylen-isophthalamid) (PA6I) und das entsprechende Polycokondensat (PA6IT), sind ebenso wie die durch Umsetzung von aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Adipinsäure, mit äquimolaren Mengen an aromatischen Diaminen, insbesondere m-Xylylendiamin, erhaltenen teilkristallinen partiell aromatischen Polyamide (Polyarylamide), wie z. B. Poly(m-Xylylenadipinamid) (PAXMD6), als erfindungsgemäß auszurüstende Polymere bzw. Bestandteil entsprechender thermoplastischer Formmassen verwendbar.

Besonders bevorzugte Polyamide sind PA6 und PA66 und Copolyamide PA66/6.

Komponente B) ist ein Polymer vom ABS- und/oder MBS-Typ, d. h., daß ein Elastsubstrat, insbesondere ein Dien — aber auch ein anderer geeigneter Kautschuk, cogeppropft worden ist mit mindestens einem Styrolmonomer und mindestens einem unter Acrylnitril, Methacrylnitril, einem C₁- bis C₄-Alkylmethacrylat und einem C₁- bis C₄-Alkylacrylat ausgewählten Monomer.

Geeignete teilchenförmige, partiell vernetzte Kautschuke als Pfropfsubstrat zur Herstellung der Komponente B) sind insbesondere Polybutadien, Butadien/Styrol-Copolymerisate, Polyisopren und auch die durch Polymerisation von C₁- bis C₈-Alkylacrylaten erhaltenen Kautschuke, die gegebenenfalls bis zu 30 Masse-% Monomere, wie Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol, Methylmethacrylat und/oder Vinylether copolymerisiert sowie kleinere Mengen (bis zu 5 Masse-%) vernetzend wirkender ungesättigter Monomere, wie z. B. Alkylendiol-di-(meth-)acrylate, Divinylbenzol, Triallylcyanurat, Allyl-(meth-)acrylate, Butadien oder Isopren, enthalten. Andere geeig-

nete Kautschuke sind die aus Ethylen, Propylen und einem unkonjugierten Dien aufgebauten EPDM-Kautschuke.

Wesentliche Voraussetzung für die Eignung eines Kautschuks ist, daß er eine Glasübergangstemperatur unterhalb 0°C besitzt.

5 Bevorzugte Kautschuke zur Herstellung der Komponente B) sind Dienelastomere. Die als Pfropfgrundlage dienenden Kautschuke liegen in den Pfropfprodukten B) in Form partiell vernetzter Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 0,05 bis 5,0 µm, vorzugsweise von 0,1 bis 1,0 µm, vor.

10 Zur Herstellung der Pfropfkautschukzusammensetzung B) werden die aufzupfropfenden Monomeren, in Form einer Mischung aus einem Styrolmonomer bzw. Styrolmonomergemisch und mindestens einem unter (Meth-)Acrylnitril und/oder C₁- bis C₄-Alkyl(meth-)acrylat ausgewählten Comonomer bzw. Comonomergemisch, in Anwesenheit der Kautschukgrundlage nach einem der bekannten Polymerisationsverfahren in Masse, Suspension, Emulsion oder Lösung, einschließlich solcher kommerziell genutzten Technologien wie Masse-Suspensions- oder (Semi-)Batch-Emulsionsverfahren, radikalisch pfropfpolymerisiert.

15 Die Pfropfkautschukzusammensetzungen B) werden durch Pfropfpolymerisation von 20 bis 95 Masse-%, vorzugsweise von 20 bis 80 Masse-%, der Vinylmonomerenmischung auf 5 bis 80 Masse-%, vorzugsweise 20 bis 80 Masse-%, einer der zuvor genannten Kautschukgrundlagen erhalten. Die Vinylmonomeren-Zusammensetzung kann innerhalb eines weiten Bereiches entsprechend 15 bis 95 Masse-% Styrolmonomer(en) gewählt werden. Sie besteht vorzugsweise aus 50 bis 85 Masse-% Styrol und/oder α-Methylstyrol und aus 15 bis 50 Masse-% (Meth-)Acrylnitril und/oder C₁- bis C₄-Alkyl(meth-)acrylat. Besonders bevorzugt ist eine Mischung 20 aus 60 bis 80 Masse-% Styrol und 40 bis 20 Masse-% Acrylnitril.

Bei der Herstellung der Pfropfkautschukzusammensetzung B) bildet sich neben dem eigentlichen Pfropfcopolymerisat ein bestimmter, von den spezifischen Pfropfbedingungen abhängiger Anteil an freiem Copolymerisat aus den die Pfropfhülle bildenden Pfropfmonomeren, z. B. Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat (SAN).

25 Die Pfropfkautschukzusammensetzungen B) stellen deshalb die durch Polymerisation der Pfropfmonomeren in Gegenwart des Kautschukes erhaltenen Gemische aus Pfropfcopolymerisat und freiem Copolymerisat dar.

Vorteilhaft einsetzbare Zusammensetzungen B) sind solche, deren Masseanteil an freiem Copolymerisat 80% nicht übersteigt. Gegebenenfalls kann dem Pfropfprodukt B) das der Pfropfhülle entsprechende freie Copolymer — bei ABS also SAN in der gleichen Zusammensetzung wie die der Pfropfhülle — hinzugefügt werden, wobei aber der Pfropfcopolymeranteil mindestens 20 Masse-% betragen sollte.

30 Zusätzlich zu den Komponenten A), B) und C) können die erfindungsgemäßen Formmassen weitere bekannte Additive, wie Verstärkungsstoffe, Flammenschutzmittel, Weichmacher, Antioxidantien und Stabilisatoren, Entformungs- und Gleitmittel, Antistatika, Pigmente und andere, in den üblichen Konzentrationen enthalten.

Die Komponenten des erfindungsgemäßen Polyblends können nach einer der bekannten Mischtechnologien, insbesondere in der Schmelze unter Verwendung von Doppelschneckenextrudern, -knetern und anderen Mischern, compoundingiert werden.

35 Die erfindungsgemäßen mittels Styrolpfropfpolymerprodukten vom ABS- und/oder MBS-Typ modifizierten thermoplastischen Polyamid-Formmassen zeichnen sich gegenüber vergleichbaren bekannten, unter Verwendung von "verträglichen" Kautschukkomponenten oder speziellen zusätzlich hinzugefügten Kompatibilisatoren, insbesondere solchen auf Basis von Styrol/Acrylnitril oder (Meth-)Acrylat-Copolymeren bzw. ABS mit einem zusätzlichen Anteil an copolymerisiertem (ein- bzw. aufpolymerisiertem) Funktionsmonomer, insbesondere 40 MSA, oder auch anderen funktionalisierten copolymerisierten und vor allem in der Schmelze pfropfpolymerisierten Kompatibilisatoren, durch ein deutlich verbessertes Schlagzähverhalten, besonders durch höhere Kerbschlagzähigkeiten in der Kälte, bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung eines insgesamt hohen mechanischen und thermischen Kennwertniveaus, einer guten Verarbeitbarkeit sowie einem guten Oberflächenfinish der aus den 45 erfindungsgemäßen Formmassen im allgemeinen mittels Spritzgießen oder Extrusion hergestellten Formteile und Formkörper aus.

Zurückzuführen ist dieser Eigenschaftsvorteil, wie es auch in den nachfolgenden Beispielen dargestellt ist, ohne mit diesen die gesamte Breite möglicher erfindungsgemäßer Formmassen-Zusammensetzungen zu erfassen, auf die spezifische, nicht vorausschaubar gewesene Wirkung des unter den Festphasenpfropfbedingungen 50 erhaltenen Formmassenbestands C) in dem mindestens aus einem thermoplastischen teilkristallinen und/oder amorphen Polyamid A) sowie einer Elastomerkomponente vom ABS- und/oder MBS-Typ B) bestehenden Polymerblend.

Ausführungsbeispiele

55 Für die Herstellung der Formmassen wurden verwendet

Komponente A)

60 Poly-ε-caprolactam (PA6) mit einer relativen Viskosität (gemessen an einer einprozentigen Lösung in 96-prozentiger Schwefelsäure bei 25°C, nach DIN 53 727) von 2,6.

Komponente B)

65 ABS der Zusammensetzung in Masse-% Acrylnitril/Butadien/Styrol: 20/19/61 (Bestimmung durch FTIR-Spektroskopie), mit einem Schmelzindex MFI (200/21,6) von 25 g/10 min und einer Dichte von 1,05 g/cm³ (ABS-I); und ABS der Zusammensetzung in Masse-% Acrylnitril/Butadien/Styrol: 25/15/60, mit einem Schmelzindex MFI (220/10) von 10 g/10 min und einer Dichte von 1,04 g/cm³ (ABS-II).

Komponente C)

C1) Funktionalisierte Ethylen-/Vinylacetat-Copolymere

- durch peroxidisch initiierte Festphasenpfropfung bei einer Polymerisationsendtemperatur zwischen 60 und 80°C von Carboxylmonomeren auf ein pulverförmiges Ethylen/Vinylacetat-Copolymer (EVAC mit 14,2 Masse-% Vinylacetateinheiten, mittleres Molekulargewicht $M_w = 140.000$) erhaltene Pfropfprodukte entsprechend 5
- Pfropfmonomer: 2,5 Masseteile Acrylsäure (AS) auf 100 Masseteile EVAC: Erhalt eines Pfropfproduktes mit einem Carboxylgruppengehalt von 1,47 Masse-% und einer Pfropfausbeute von 97% sowie einem Gelgehalt von 68% (carb. EVAC-I). 10
- Pfropfmonomer: 5 Masseteile AS und 2,5 Masseteile MSA auf 100 Masseteile EVAC: Erhalt eines Copfropfproduktes mit einem Carboxylgruppengehalt von 4,1 Masse-% und einer Pfropfausbeute von 90% sowie einem Gelgehalt von 56% (carb. EVAC-II).
- zum Vergleich: 15
- durch peroxidisch initiierte Schmelzepfropfung auf obengenanntes EVAC in einem Doppelschneckenknetter bei einer Masstemperatur T_M von 210°C mit 0,1 Masse-% Di-tert.-butylperoxid als Initiator und 5 Masseteilen MSA als Pfropfmonomer auf 100 Masseteile EVAC: Erhalt eines Pfropfproduktes mit einem Carboxylgruppengehalt von 1,43 Ma-% und einer Pfropfausbeute von 43% sowie einem Gelgehalt von 1% (Vgl. malein. EVAC*). 20

C2) Funktionalisierte selektiv hydrierte Styrol/Dien/Styrol-Dreiblockcopolymere

- durch peroxidisch initiierte Festphasenpfropfung eines Gemisches aus 5 Masseteilen AS und 4 Masseteilen Styrol auf 100 Masseteile granulares Styrol/Ethylen (46 Ma-%)-Propylen(43 Ma-%)/Styrol-Dreiblockcopolymer mit einem Polystyrol(PS)-Anteil von insgesamt 11 Ma-% und einem M_w von 66.000 (SEPS): Erhalt eines Copfropfproduktes mit einer Pfropfausbeute von 94%, einem Carboxylgruppengehalt von 2,8 Masse-% und einem Gelgehalt von 21% (carb. SEPS) 25
- durch gleiche Festphasenpfropfung eines Gemisches aus 5 Masseteilen AS und 5 Masseteilen Styrol auf 100 Masseteile Compound aus 80 Masse-% SEPS (Zusammensetzung: 30 Ma-% PS/38 Ma-% Ethylen-/32 Ma-% Propyleneinheiten; $M_w = 280.000$) und 20 Masse-% eines isotaktischen Polypropylens (Dichte = 0,912 g/cm³, $M_w = 153.000$), welcher außerdem einen Anteil eines paraffinischen Weichmacheröls (dynamische Viskosität = 0,28 Pa·s) enthält (eingestellte Shore-Härte A von 40): Erhalt eines Copfropfproduktes mit einer Pfropfausbeute von 90,3%, einem Carboxylgruppengehalt von 2,68 Masse-% sowie einem Gelgehalt von 32% (carb. SEPS-Comp.) 30
- zum Vergleich: 35
- durch peroxidisch initiierte Schmelzepfropfung von 3,5 Masseteilen MSA auf 100 Masseteile eines Styrol/Ethylen (38 Ma-%)-Butylen (33 Ma-%)/Styrol-Dreiblockcopolymerisates ($M_w = 52.000$) in einem Doppelschneckenknetter ($T_M = 240^\circ\text{C}$): Erhalt eines Pfropfproduktes mit einer Pfropfausbeute von 48%, einem Carboxylgruppengehalt von 1,17 Masse-% und einem Gelgehalt von 2% (Vgl. maleinis. SEBS*). 40

Als weitere Zusatzhilfsstoffe enthalten die thermoplastischen Formmassen ein für Polyamide bekanntes Stabilisatorsystem in den üblichen Konzentrationen.

Zum Vergleich werden PA6/ABS-Blends ohne jeglichen Anteil an funktionalisiertem Olefinpolymerisat (Vgl. 01 bis Vgl. 03 in Tabellen 1 und 2) sowie unter Verwendung obengenannter, in der Schmelze erzeugter maleinierter Olefinco(block)-polymerer (maleinis. SEBS*, maleinis. EVAC*) als Vergleichsmodifikatoren/Vergleichsverträglichkeitsvermittler (s. ungeradzahlige Beispiel-Nr. in den Tabellen 1 und 2) hergestellt und ausgeprüft. 45

Erwähnenswert ist ihre gegenüber den erfindungsgemäßen, in der Feststoffphase erhaltenen carboxylierten Olefinpolymer-Modifikatoren unterschiedliche Pfropfproduktzusammensetzung, die entsprechend den günstigsten technisch-technologischen Schmelzepfropfbedingungen — radikalische Pfropfung von MSA auf EVAC und auf SEBS — gewählt worden ist. 50

Die Formmassenkomponenten werden in einem Doppelschneckenknetter unter Einhaltung einer Schnecken-geschwindigkeit, einem Temperaturprofil sowie einer Ausstoßleistung, die eine Masstemperatur von $230 \pm 10^\circ\text{C}$ gewährleisten, compounding und in ein Wasserbad extrudiert und anschließend granuliert. 55

Nach Trocknung des naß abgeschlagenen Granulates werden auf einer üblichen Spritzgußmaschine ISO-Prüfkörper gespritzt.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Messungen an spritzfrischen und trockenen Prüfkörpern (entsprechend DIN 16773, Teil 2, Wasseranteil $\leq 0,2\%$) für die Formmassen-Zusammensetzungen in Tabelle 1 aufgeführt. Nachfolgende Kennwerte sind ermittelt worden: 60

	Schmelzindex MFI (240 °C / 5 kp Auflage)		nach DIN ISO 1133
	Streckspannung (Zuggeschwindigkeit: 50 mm/min) σ_s		nach DIN 53455
5	Biege-Elastizitätsmodul	E_b	nach DIN 53457 / ISO 178
	3,5 %-Biegespannung	$\sigma_{b\ 3,5}$	nach DIN 53452 / ISO 178
	CHARPY-Schlagzähigkeit (23 °C, -30 °C)	a_n	nach ISO 179
10	CHARPY-Kerbschlagzähigkeit (23 °C, - 30 °C)	a_k	nach ISO 179
	VICAT-Erweichungstemperatur (Medium: Luft) VST/B 50		nach DIN ISO 306

15

Aussehen/Oberflächenfinish entsprechend visueller Beurteilung.

Die in Tabelle 2 dargestellte Kennwertübersicht weist für die erfindungsgemäßen Formmassen (geradzahli-
gen Beispiel-Nr.) ein deutliches und besonders gegenüber den unmittelbaren Vergleichsformmassen (jeweils
eine Beispiel-Nr. niedriger) nicht vorhersehbar höheres Zähigkeitsniveau auf, ohne daß die übrigen Eigenschaf-
ten abfallen. Es zeigt sich sogar eine überraschende Tendenz in Richtung einer Gesamtniveauehebung.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1: Zusammensetzung der thermoplastischen Polyamid-Formmassen

Komponenten [Masse-%]	Vgl. 01	Vgl. 02	Vgl. 03	Vgl. 1	Vgl. 2	Vgl. 3	Vgl. 4	Vgl. 5	Vgl. 6	Vgl. 7	Vgl. 8	Vgl. 9	Vgl. 10	Vgl. 11	Vgl. 12
A) PA 6	80	70	50	50	50	56	56	50	50	72	72	74	74	76	76
B) ABS-I	20		50	20	20	14	14	30	30						
ABS-II		30								18	18	18,5	18,5	19	19
C) Vgl. maleinis. EVAC*				30		30									
carb. EVAC-I					30										
carb. EVAC-II						30									
Vgl. maleinis. SEBS*								20		10		7,5		5	
carb. SEPS									20		10				
carb. SEPS-Comp.													7,5		5

Tabelle 2: Kennwerte der thermoplastischen Polyamid-Formmassen

Kennwert, Einheit	Vgl. 01	Vgl. 02	Vgl. 03	Vgl. 1	Vgl. 2	Vgl. 3	Vgl. 4	Vgl. 5	Vgl. 6	Vgl. 7	Vgl. 8	Vgl. 9	Vgl. 10	Vgl. 11	Vgl. 12
MFI (240/5) g/10 min.	45	39	27	18	12	5,6	3,3	4,5	3,1	4,3	5,0	20	11	16	19
σ_s N/mm ²	61	54	52	38	38	35	37	41	45	45	50	55	55	55	56
$\sigma_{b\ 3,5}$ N/mm ²	59	55	60	33	38	35	36	43	46	58	62	60	71	72	77
E_b N/mm ²	2200	2060	2070	1200	1250	1150	1180	1530	1550	1680	1750	1980	2000	1920	2010
a_n kJ/m ² + 23 °C - 30 °C	39 30	34 30	29 26	NB 71	NB NB	NB NB	NB NB	NB NB	NB NB	NB 35	NB 73	NB NB	NB NB	NB NB	NB NB
a_k kJ/m ² + 23 °C - 30 °C - 40 °C	7,5 3,1	5,8 2,1	5,2 3,7	5,7 3,8	23 4,6	20 7,3	49 13	4,9 4,5	8,3 4,6	6,6 5,6 5,3	12 7,4 7,2	5,3 4,7 5,0	11 7,4 7,3	5,5 4,5 3,6	7,3 6,0 6,5
VST/B 50 (Luft) °C	142	135	131	91	94	91	93	110	113	146	153	149	148	149	160
Aussehen (Oberflächenfinish)	-	-	+	0	+	+	++	0	0	0	+	0	++	+	++

NB: 100 % der ISO-Prüfkörper nicht gebrochen

2) visuelle Bewertung: - schlecht
 o befriedigend
 + gut
 ++ sehr gut

Patentansprüche

1. Thermoplastische Polyamid-Formmassen, bestehend aus

A) 59,5 bis 94,5 Masse-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids,

B) 5 bis 40 Masse-% einer Pffropfkautschukzusammensetzung, umfassend ein aus 5 bis 85 Masseteilen
mindestens einer aus C₁- bis C₄-Alkylmethacrylaten, C₁- bis C₄-Alkylacrylaten, Methacrylnitril und
Acrylnitril gewählten Verbindung sowie 95 bis 15 Masseteilen Styrol und/oder mindestens eines
substituierten Styrols auf insgesamt 100 Masseteile der Monomermischung, welche in Gegenwart eines
Substratkautschuks mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb 0°C polymerisiert worden ist, mit
einem Masseanteil des Kautschuks von 5 bis 80% und einem Masseanteil an insgesamt polymerisierter
Monomermischung von 95 bis 20%, bezogen auf die Pffropfkautschukzusammensetzung, und

C) 0,5 bis 30 Masse-% eines funktionalisierten Olefinpolymerisates, **dadurch gekennzeichnet**, daß als
Komponente C) ein bei Temperaturen von 40 bis 100°C mittels radikalischer Festphasenpffropfcopoly-
merisation von Mischungen aus 30 bis 100 Masse-% mindestens einer α , β -ethylenisch ungesättigten
Mono- und/oder Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid (Carboxylmonomer) und 0 bis 70 Masse-%
mindestens eines carboxylgruppenfreien und/oder säureanhydridgruppenfreien Comonomers aus der
Reihe der Vinylaromaten und/oder C₁- bis C₈-Alkylacrylate und/oder C₁- bis C₈ Alkylmethacrylate
und/oder C₁- bis C₄-Vinylester (Zusatzcomonomer) auf ein aus vollständig oder überwiegend Olefin-
einheiten bestehendes Homopolymer- und/oder (Block-)Copolymer-Rückgrat mit einem Masseanteil
an aufgepfropftem(n) Carboxylmonomer(en) von 0,1 bis 15 Masse-% erhaltenes Pffropfpolymerpro-
dukt eingesetzt wird.

2. Thermoplastische Polyamid-Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponen-
te C) ein durch radikalische Festphasenpffropfung von aus 40 bis 100 Masse-% Acrylsäure und/oder
Methacrylsäure und 0 bis 60 Masse-% Styrol und/oder α -Methylstyrol bestehenden Monomermischungen
auf ein aus vollständig oder überwiegend Olefineinheiten bzw. -segmenten bestehendes Homopolymer-
und/oder statistisches Copolymer- und/oder Blockcopolymer-Rückgrat mit einem Masseanteil an aufge-
pfropfter Acryl- und/oder Methacrylsäure von 0,5 bis 10% erhaltenes Pffropfpolymerprodukt ist.

3. Thermoplastische Polyamid-Formmassen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als
olefinisches Rückgratpolymerisat ein aus 55 bis 97 Masse-% Ethyleneinheiten und 3 bis 45 Masse-%
Vinylacetat- und/oder Vinylalkoholeinheiten oder C₁- bis C₁₂-Alkyl(meth-)acrylateinheiten bestehendes
statistisches Copolymerisat verwendet worden ist.

4. Thermoplastische Polyamid-Formmassen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als
olefinisches Rückgratpolymerisat ein Styrol/Ethylen-Butylen/Styrol-Blockcopolymer (SEBS) und/oder Sty-
rol/Ethylen-Propylen/Styrol-Blockcopolymer (SEPS), wobei mindestens 70% der Styroleinheiten in Blök-
ken vorliegt und der Gesamtpolystyrolanteil zwischen 5 und 50 Masse-% beträgt, oder ein unter Zusatz von
Olefinhomo- und/oder statistischen Olefincopolymeren und/oder von teilchenförmigen Füllstoffen und/
oder von Weichmacherölen erhaltener SEBS- und/oder SEPS-Compound eingesetzt worden ist.

- Leerseite -

This Page Blank (uspto)